

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-240637

(43)Date of publication of application : 26.09.1989

(51)Int.Cl.

C22C 38/52
C22C 38/00

(21)Application number : 63-067121

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD
HITACHI POWDERED METALS CO
LTD

(22)Date of filing : 23.03.1988

(72)Inventor : ABE MAKOTO
FUJIKI AKIRA
SUZUKI KEITARO
IKENOUE HIROSHI
AOKI TOKUMASA**(54) HIGH TEMPERATURE WEAR-RESISTANT IRON SINTERED ALLOY****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the present sintered alloy showing strength and wear resistance at a high temp. by limiting the compsn. of the matrix and the whole and specifying the structure of an alloy.

CONSTITUTION: The mixed powder in which Ni powder, carbon powder, heat-resistant steel powder, etc., are added to specific compsn. of Ni-Mo-Co-C alloy iron powder is molded and sintered by an ordinary method. At this time, the compsn. of the whole is constituted of, by weight, 0.48-1.12% C, 3.3-24.7% Ni, 0.2-2.6% Mo, 2.0-6.4% Co, 0.17-1.12% Si, 0.02-0.3% Mn, 1.9-10.3% Cr and the balance consisting substantially of iron. The matrix is furthermore constituted of 0.45-1.14% C, 5.5-27.2% Ni, 0.4-2.8% Mo, 4.1-7.1% Co and the balance consisting substantially of iron. The sintered alloy is prep'd. so as to show the structure in which 10-50% hard phase constituted of 0.75-0.95% C, 1.15-1.65% Ni, 1.75-2.25% Si, 0.2-0.6% Mn, 19.0-20.5% Cr and the balance consisting substantially of iron is dispersed into the matrix having the structure in which an austenitic structure is dispersed into a bainitic structure, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

平1-240637

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成1年(1989)9月26日

C 22 C 38/52
38/00

3 0 4

6813-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭発明の名称 高温耐摩耗性鉄系統結合金

⑯特 願 昭63-67121

⑰出 願 昭63(1988)3月23日

⑱発明者 阿 部 真 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内
⑱発明者 藤 木 章 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内
⑱発明者 鈴木 啓太郎 千葉県我孫子市湖北台7-14-57-303
⑱発明者 池ノ上 寛 千葉県松戸市常盤平3-26-3-102
⑱発明者 青木 徳真 千葉県柏市南増尾727-25
⑲出願人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
⑲出願人 日立粉末冶金株式会社 千葉県松戸市稔台520番地
⑳代理人 弁理士 小 塩 豊

明 細 書

1. 発明の名称

高温耐摩耗性鉄系統結合金

2. 特許請求の範囲

(1) 全体の組成が、重量比で、

C : 0.48 ~ 1.12 % ,

Ni : 3.3 ~ 24.7 % ,

Mo : 0.2 ~ 2.6 % ,

Co : 2.0 ~ 6.4 % ,

Si : 0.17 ~ 1.12 % ,

Mn : 0.02 ~ 0.3 % ,

Cr : 1.9 ~ 10.3 % ,

および残部実質的にFeよりなり、

基地の組成が、同じく重量比で、

C : 0.45 ~ 1.14 % ,

Ni : 5.5 ~ 27.2 % ,

Mo : 0.4 ~ 2.8 % ,

Co : 4.1 ~ 7.1 % ,

および残部実質的にFeよりなり、

且つベイナイト組織またはベイナイト組織とソル

バイト組織の混合組織中にオーステナイト組織が
分散した組織の基地中に、同じく重量比で、

C : 0.75 ~ 0.95 % ,

Ni : 1.15 ~ 1.65 % ,

Si : 1.75 ~ 2.25 % ,

Mn : 0.2 ~ 0.6 % ,

Cr : 19.0 ~ 20.5 % ,

および残部実質的にFeよりなる硬質相が10 ~
50重量%分散した組織を呈していることを特徴
とする高温耐摩耗性鉄系統結合金。

(2) 全体の組成が、重量比で、

C : 0.48 ~ 1.12 % ,

Ni : 3.3 ~ 24.7 % ,

Mo : 0.2 ~ 2.6 % ,

Co : 2.0 ~ 6.4 % ,

Si : 0.17 ~ 1.12 % ,

Mn : 0.02 ~ 0.3 % ,

Cr : 1.9 ~ 10.3 % ,

および残部実質的にFeよりなり、

基地の組成が、同じく重量比で、

C : 0.45 ~ 1.14 % ,

Ni : 5.5 ~ 27.2 % ,

Mo : 0.4 ~ 2.8 % ,

Co : 4.1 ~ 7.1 % ,

および残部実質的にFeよりなり、

且つベイナイト組織またはベイナイト組織とソルバイト組織の混合組織中にオーステナイト組織が分散した組織の基地中に、同じく重量比で、

C : 0.75 ~ 0.95 % ,

Ni : 1.15 ~ 1.65 % ,

Si : 1.75 ~ 2.25 % ,

Mn : 0.2 ~ 0.6 % ,

Cr : 19.0 ~ 20.5 % ,

および残部実質的にFeよりなる硬質相が10 ~ 50重量%分散した組織を呈している合金であって、その空孔内に鉛が含まれていることを特徴とする高温耐摩耗性鉄系焼結合金。

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

高回転化および高圧縮化等の高動力性能化により、その作動条件が一段と厳しくなっており、動弁機構の弁座においても従来にも増して厳しい使用環境に耐えることが不可避となっている事情から、上記の改良された焼結合金よりも更に耐摩耗性が良好であり、しかもとくに高温での材料強度がより一層高い材料に改善することが望まれているという課題があった。

(発明の目的)

本発明は、このような課題にかんがみてなされたもので、高温での材料強度がより一層高く、低温から高温に至るまで優れた強度および耐摩耗性を示す高温耐摩耗性鉄系焼結合金を提供することを目的としている。

【発明の構成】

(課題を解決するための手段)

本発明に係る高温耐摩耗性鉄系焼結合金は、上記した従来の焼結合金(特公昭55-36242号)を基本とし、これを更に改良したもので、従来の焼結合金組成からなるNi-Mo-Co

本発明は、主に自動車エンジン用の弁座素材として利用され、特に高温における耐摩耗性に優れた鉄系焼結合金に関するものである。

(従来の技術)

従来、自動車エンジン用の弁座素材としては、主に無鉛ガソリンに対応した多くの焼結合金が開発されてきた。

例えば、本件出願人がさきに開発し実用に供した無鉛ガソリン用弁座(特公昭55-36242号)もその一例であり、これは0.5 ~ 3% Ni - 0.5 ~ 3% Mo - 5.5 ~ 7.5% Co - 0.6 ~ 1.2% C-Fe系の焼結鋼の空孔内に重量比で10%以上の鉛を含浸したもので、従来材である2 ~ 4% Cr - 0.2 ~ 0.4% Mo - 0.2 ~ 0.4% V - 0.6 ~ 1.2% C-Fe系の焼結鋼の空孔内に鉛を含浸したもの(特公昭49-17968号)に比べると、耐摩耗性が一段と改良されているものであった。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、最近において、自動車エンジンは、

-C系鉄合金に、Ni相および耐熱鋼(JIS SUH相当材)成分の相を分散させた組織とし、また、必要に応じ空孔内に鉛を含浸したものである。

更に詳しくは、全体の組成が、重量比で、

C : 0.48 ~ 1.12 % ,

Ni : 3.3 ~ 24.7 % ,

Mo : 0.2 ~ 2.6 % ,

Co : 2.0 ~ 6.4 % ,

Si : 0.17 ~ 1.12 % ,

Mn : 0.02 ~ 0.3 % ,

Cr : 1.9 ~ 10.3 % ,

および残部実質的にFeよりなり、

基地の組成が、同じく重量比で、

C : 0.45 ~ 1.14 % ,

Ni : 5.5 ~ 27.2 % ,

Mo : 0.4 ~ 2.8 % ,

Co : 4.1 ~ 7.1 % ,

および残部実質的にFeよりなり、

且つベイナイト組織またはベイナイト組織とソル

バイト組織の混合組織中にオーステナイト組織が分散した組織の基地中に、同じく重量比で、

C : 0.75 ~ 0.95 % ,
Ni : 1.15 ~ 1.65 % ,
Si : 1.75 ~ 2.25 % ,
Mn : 0.2 ~ 0.6 % ,
Cr : 19.0 ~ 20.5 % ,

および残部実質的にFeよりなる硬質相が10 ~ 50重量%分散した組織を呈している合金であることを特徴としており、第2請求項に係る合金は、その空孔内に鉛が含まれていることを特徴としている。

まず、本発明焼結合金の製造方法を簡単に説明すると、原料として用いる粉末は、特公開55-36242号と同じく、Ni : 0.5 ~ 3 % , Mo : 0.5 ~ 3 % , Co : 5.5 ~ 7.5 % , C : 0.5 ~ 1.2 % , 残部実質的にFeからなる合金鉄粉に、Ni粉と黒鉛粉とステアリン酸亜鉛等の潤滑剤を配合し、更に耐熱鋼粉(JIS SUH4相当のもの)を添加した混合粉であ

なり圧縮成形が困難になる。

Cは黒鉛粉で添加され、焼結体基地中に占める炭素量は0.6 ~ 1.2%の範囲であり、これよりも少なすぎると十分な硬さが得られず、多すぎるとセメント組織が析出し易くなり基地材料が脆化する。また、マトリックスの組織は、ソルバイト組織とベイナイト組織の混合組織であるが、炭素量が前記範囲の上限寄りの場合はソルバイト組織の量が少なくなり、ベイナイト組織がほとんどを占めるようになる。

次に、上記の合金にNiを添加し、オーステナイト組織の形で分散させる着想は、静的な機械強度がかなり向上し、高温での強度低下が少なくなること、および分散したオーステナイト組織は繰返しの疲労強度の向上に効果があるという知見に基づいている。

Niはカーボニルニッケル粉のような粉末で添加され、焼結後はマトリックスに斑点状のオーステナイト組織とする。Ni粉の添加量は前記の合金鉄粉に対して重量比で5 ~ 25%の範囲であ

る。

成形および焼結は通常の方法で行なわれ、第1請求項に係る焼結合金が得られる。また、この焼結体を溶融鉛浴に浸漬し、空孔内に鉛を溶浸することにより第2請求項の焼結合金が得られる。

次に、このようにして得られる本発明焼結合金を構成する化学成分の数値範囲の限定理由について説明する。

基本となる合金鉄粉の組成は従来材の基地組成と同じであり、各組成範囲は特公開55-36242号公報に記載されている通りである。

すなわち、NiおよびMoは主に強度の向上に寄与する成分で、0.5%未満では不十分であり、一方3%を超えて添加しても費用増加の割に効果が少ない。また、Moを過剰に入れると耐酸化性が低下する。

Coは5.5%未満では高温硬さが不足し摩耗しやすく、一方7.5%を超えると原料粉が硬く

り、5%未満では耐摩耗性および強度の向上が少なく、また25%を超えて添加しても費用の増加に比べて効果が少なく、むしろ耐摩耗性および強度ともに悪くなる傾向を示すようになる。

以上のごとく、基本となる合金鉄粉にNiを添加したのちの基地の組成を組成範囲で表わすと、重量比で、

C : 0.45 ~ 1.14 % ,
Ni : 5.5 ~ 27.2 % ,
Mo : 0.4 ~ 2.8 % ,
Co : 4.1 ~ 7.1 % ,
Fe : 実質的に残部、

となる。

そして、上記組成の基地中に耐食性のある硬質相を分散させると、耐摩耗性が向上する。特に、井座のシート面に付着する燃焼生成物が多量に発生する燃料の場合に効果が顕著である。

この硬質相は粉末の形で添加するが、必要な要件は、耐食性に優れており、相手部材を摩耗させない程度に硬く、多量に添加してもその割に成形

性が良く、通常の方法で焼結できること、等が挙げられる。耐熱鋼粉は、これに合致している。

耐熱鋼粉は市販されている一般的なSUH4相当耐熱鋼とほぼ同じ組成であり、重量比で、

C : 0.75 ~ 0.95 % ,

Ni : 1.15 ~ 1.65 % ,

Cr : 19.0 ~ 20.5 % ,

Si : 1.75 ~ 2.25 % ,

Mn : 0.2 ~ 0.6 % ,

Fe : 実質的に残部、

からなるものである。この合金は耐食性が良く、硬いCr炭化物を多く含み、その割に成形性が良く、比較的安価である。

耐熱鋼粉の添加量は、全体組成で10~50重量%の範囲であり、10%未満では耐摩耗性の向上が少なく、一方、50%を超えて添加すると材料強度が低下し、また、耐摩耗性がかえって悪くなるとともに相手部材を摩耗させ易くなる傾向を示すようになる。

以上のごとく、従来組成のC-Ni-Mo-

(作用)

従来のNi-Mo-C-Co-C系合金鉄に添加するNiの添加量による耐摩耗性および強度への影響は次のとおりであった。

まず、重量比で、Ni : 1.5 % , Mo : 1.5 % , Co : 6.5 % および残部実質的にFeからなる粒度100メッシュ以下のアトマイズ合金鉄粉と、オーステナイト組織形成用にカーボニルニッケル粉とを用意した。

次に、試料の作製は、上記アトマイズ合金鉄粉に、黒鉛粉1.0%と潤滑剤としてステアリン酸亜鉛0.8%を添加した混合粉と、さらに上記カーボニルニッケル粉を0(すなわち添加せず)、5, 10, 15, 20, 25および30重量%添加した各混合粉を準備し、焼結密度が 7.0 g/cm^3 となるように成形密度を調整して所定形状に成形した後、アンモニア分解ガス雰囲気炉中で温度: 1160°C 、時間: 30分間の焼結を行なって各焼結体を得た。

これら試料の顕微鏡組織は、基地がベイナイト

Co系合金鉄に、Niと耐熱鋼を分散させた構成の第1請求項に係る合金全体の組成は、重量比で、

C : 0.48 ~ 1.12 % ,

Ni : 3.3 ~ 24.7 % ,

Mo : 0.2 ~ 2.6 % ,

Co : 2.0 ~ 6.4 % ,

Si : 0.17 ~ 1.12 % ,

Mn : 0.02 ~ 0.3 % ,

Cr : 1.9 ~ 10.3 % ,

および残部実質的にFeよりなるものとなる。

そして、第1請求項に係る焼結合金に鉛を含浸した第2請求項に係る合金は更に耐摩耗性が向上する。

なお、焼結体の密度は $6.9 \sim 7.2 \text{ g/cm}^3$ が最適である。すなわち、密度が低すぎると摩耗しやすく、反対に高い密度は成形圧力が高くなり、作業性や押型摩耗の点で不利であり、また、空孔量の減少にともなって鉛の含浸性が悪くなる。

組織と少量のソルバイト組織の混合組織であり、カーボニルニッケルを添加したものは白色のオーステナイト組織が分散しているものとなっていた。

次に、各試料の常温での圧縮強さと、これら材料からなる弁座を供試材として模擬エンジン試験機を用いて各弁座ごとの摩耗量を比較した。

この摩耗試験機は、LPG燃焼ガスで弁および弁座を所定の温度に加熱しながらカム軸をモーターで駆動する機構をもつものであって、温度、回転数、弁のスプリング圧力などを任意に設定でき、短時間のうちに苛酷な試験を行うことができるものである。

なお、相手材となる弁の材質は、21-4N(21%Cr-4%Ni-Fe系耐熱鋼)を用い、弁座の温度を 300°C に設定して、30時間連続運転した後の弁座と相手弁の総合摩耗量を測定した。

第1図は、圧縮強さと総合摩耗量の測定結果を示すものであり、圧縮強さは、Ni粉の添加が5

%以上で効果が認められ、10~20%で最高値を示したのち、再び緩かに低下している。

また、弁座の摩耗量も同様な傾向を示し、15~25%で最も摩耗が少なく、25%を超えると僅かに摩耗増加傾向を示している。

従って、Ni粉の添加量は下限を5%とし、上限を25%とするのがよいことが確かめられた。

この結果、焼結体の基地の組成は、重量比で、

C: 0.45~1.14%,

Ni: 5.5~27.2%,

Mo: 0.4~2.8%,

Co: 4.1~7.1%,

および残部実質的にFeの範囲よりなるものとするのが適していることが確かめられた。

次に、上記組成の基地中に耐熱性のある硬質相として耐熱鋼を粉末の形で添加する場合に、この耐熱鋼粉の添加量による耐摩耗性および強度への影響は次のとおりであった。

状に分散しており、鉛溶浸材は空孔内に鉛が認められるものであった。

次に、前述の場合と同様にして、各試料の常温での圧痕強さと、これら材料からなる弁座を供試材として模擬エンジン試験機を用いて各弁座ごとの摩耗量を比較した。その結果を第2図に示す。

第2図に示すように、圧痕強さは耐熱鋼粉の添加量が多くなるにつれて低下する傾向にあり、添加量が50%を超えると著しく低下する。

また、摩耗量は総合摩耗量と弁座の摩耗量で示してあるが、先ず、点線で示してある鉛を溶浸していない焼結体試料を用いた弁座の耐摩耗性向上は、耐熱鋼粉10%以上で効果が認められ、50%を超えるとかえって摩耗が増加している。そして、特に総合摩耗量と弁座摩耗量の差、即ち相手弁の摩耗が大きくなる。次に、実線で示してある鉛溶浸した試料においても摩耗に対する傾向は同じであるが、鉛を含浸していない焼結体試料の場合よりも一段と摩耗量が少なくなっている。

ここで用いた試料は、前述のNiの添加量による耐摩耗性および強度への影響を調べた場合において、Ni粉の添加量が15%の混合粉と、組成が、C: 0.85%, Ni: 1.4%, Si: 1.9%, Mn: 0.4%, Cr: 20.0%および残部実質的にFeよりなる耐熱鋼粉(SUH4相当)を上記混合粉に0(すなわち添加せず)、10、30、50および70重量%添加した各混合粉を準備し、焼結密度が7.0g/cm³となるように成形密度を調整して所定形状に成形した後、前述の場合と同様にアンモニア分解ガス雰囲気炉中で温度: 1160℃, 時間: 30分間の焼結を行なって各焼結体を得た。また、これらの焼結体の一部を550℃の溶融鉛浴中に浸漬して、8気圧の加圧力を加えることにより、空孔内に鉛を溶浸した試料も用意した。

ここで、耐熱鋼粉を添加した試料の顕微鏡組織は、基地がベイナイト組織と少量のソルバイト組織の混合組織中に、オーステナイト組織と、細かな金属炭化物が分散した組織の硬質相とが、斑点

従って、耐熱鋼粉の添加量は下限を10%とし、上限を50%とするのがよいことが確かめられた。

この結果、焼結体の全体の組成は、重量比で、

C: 0.48~1.12%,

Ni: 3.3~24.7%,

Mo: 0.2~2.6%,

Co: 2.0~6.4%,

Si: 0.17~1.12%,

Mn: 0.02~0.3%,

Cr: 1.9~10.3%,

および残部実質的にFeの範囲よりなるものとするのが適していることが確かめられた。

(実施例)

重量比で、Ni: 1.5%, Mo: 1.5%, Co: 8.5%および残部実質的にFeからなる粒度100メッシュ以下のアトマイズ合金鉄粉に、黒鉛粉1.0%と潤滑剤としてステアリン酸亜鉛0.8%を添加し、さらにカーボ

ニルニッケル粉を15重量%と、組成が、C: 0.85%, Ni: 1.4%, Si: 1.9%, Mn: 0.4%, Cr: 20.0%および残部実質的にFeよりなる耐熱鋼粉(SUH4相当)を30重量%添加した混合粉を準備し、焼結密度が 7.0 g/cm^3 となるように成形密度を調整して所定形状に成形した後、アンモニア分解ガス雰囲気炉中で温度: 1160°C , 時間: 30分間の焼結を行なって焼結体を得た。また、焼結体の一部を 550°C の熔融鉛浴中に浸漬して、8気圧の加圧力を加えることにより、空孔内に鉛を溶浸した焼結体を得た。そして、各焼結体から本発明実施例合金よりなる弁座を作製した。

ここで、Ni粉および耐熱鋼粉を添加した弁座の顕微鏡組織は、基体がベイナイト組織と少量のソルバイト組織の混合組織中に、オーステナイト組織と、細かな金属炭化物が分散した組織の硬質相とが、斑点状に分散しており、鉛溶浸したものは空孔内に鉛が認められるものであった。

であったが、比較材では圧環境強さが低くしかも 300°C を超えると圧環境強さの低下量が著しく多いものであった。

試験例2

次に、前記実施例および比較例で作製した各弁座を4気筒2000ccのガソリンエンジンに組み込み、相手材となる弁の材質として21-4N(21%Cr-4%Ni-Fe系耐熱鋼)からなるものを用いて、台上耐久試験を行った。

このとき、エンジンの回転数は6000rpmであり、1000時間と200時間運転後の弁座摩耗量を調べた。この結果を第4図に示す。

第4図に示す結果より明らかなように、本発明合金からなる弁座は摩耗量が少なく、比較合金からなる弁座に対して一段と優れているものであり、鉛を含浸させたものの方が摩耗量はさらに少なくなっていた。

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明に係わる系統結合合金は、Ni-Mo-C-Co系鉄合金に、オース

(比較例)

重量比で、Ni: 1.5%, Mo: 1.5%, Co: 6.5%および残部実質的にFeからなる粒度100メッシュ以下のアトマイズ合金粉末鉄に、黒鉛粉1.0重量%と潤滑剤としてステアリン酸亜鉛0.8%を添加し、カーボニルニッケル粉と耐熱鋼粉を添加しない混合粉を準備し、焼結密度が 7.0 g/cm^3 となるように成形密度を調整して所定形状に成形した後、アンモニア分解ガス雰囲気炉中で温度: 1160°C , 時間30分間の焼結を行なって焼結体を得た。そして、前記焼結体から比較例の合金よりなる弁座を作製した。

試験例1

この試験例1においては、前記実施例および比較例で得た焼結体(弁座)の温度と圧環境強さとの関係を測定した。その結果を第3図に示す。

第3図に示すように、本発明材は、圧環境強さが比較材にくらべてより大きな値を示し、また高温においても圧環境強さの低下量が著しく少ないもの

テナイト組織形成用のNiと、耐食性硬質相形成用の耐熱鋼組成のものとを分散させたものとし、必要に応じて空孔内に鉛を含浸させてなるものであるから、従来合金に比較して材料強度が優れているだけでなくくに高温での材料強度の低下が著しく少ないために高温での材料強度がかなり高く、低温から高温に至るまで優れた強度および耐摩耗性を示し、とりわけ自動車エンジンの稼働条件が厳しい場合に弁座素材として有用なものであるという著しく優れた効果がもたらされる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はNi-Mo-C-Co系合金鉄に添加するNi粉添加量による耐摩耗性および強度への影響を調べた結果を示すグラフ、第2図はNi-Mo-C-Co系合金鉄にNiを添加した基材中に添加する耐熱鋼粉の添加量および鉛溶浸の有無による耐摩耗性および強度への影響を調べた結果を示すグラフ、第3図は比較材と本発明材の高温における圧環境強さを示すグラフ、第4図はエンジン耐久試験による比較材と本発明材からなる弁座

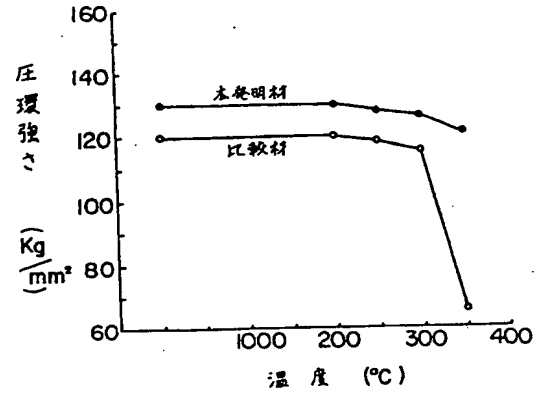
の摩耗量を比較試験した結果を示すグラフである。

特許出願人 日産自動車株式会社

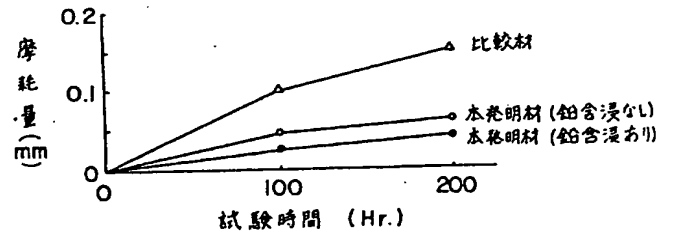
特許出願人 日立粉末冶金株式会社

代理人弁理士 小 堀 豊

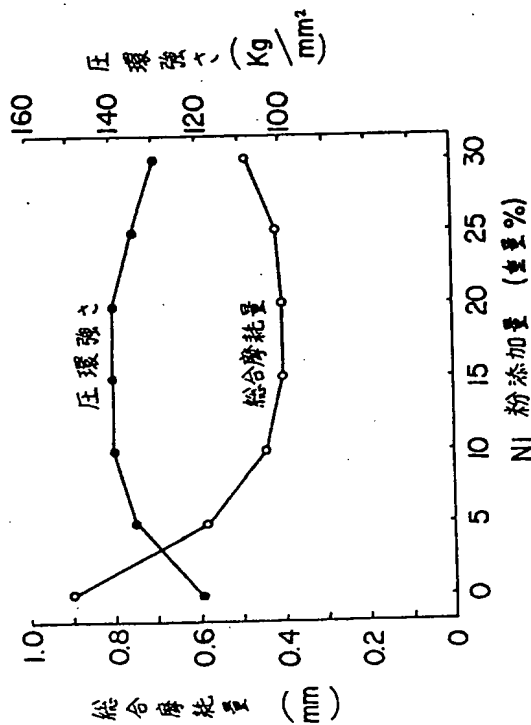
第3図



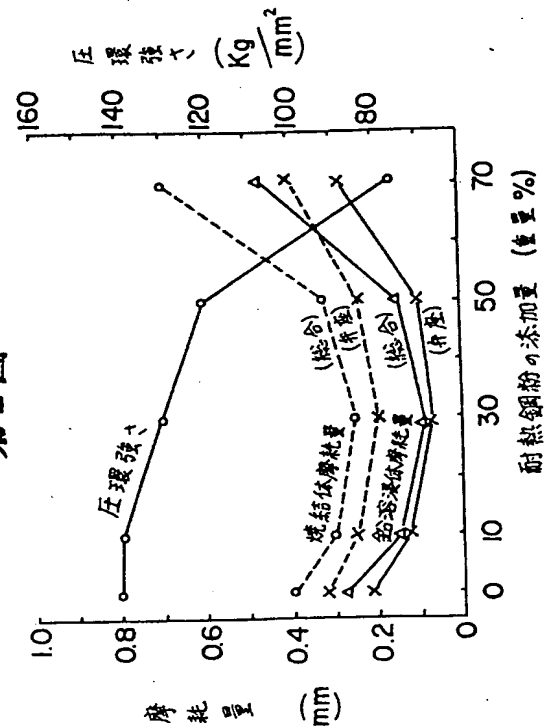
第4図



第1図



第2図



THIS PAGE BLANK (USPTO)